



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(10) DE 42 41 538 A 1

(51) Int. Cl. 5:
C 08 F 212/12
C 08 F 222/08
// (C08F 212/12,
222:08)C08J 3/20,
C08L 67:00,25:16,
35:00,77:00,C08G
81/02

(21) Aktenzeichen: P 42 41 538.1
(22) Anmeldetag: 10. 12. 92
(43) Offenlegungstag: 16. 6. 94

DE 42 41 538 A 1

(71) Anmelder:
Leuna-Werke AG, 06237 Leuna, DE

(72) Erfinder:
Haubold, Wolfgang, Dr., O-4200 Merseburg, DE;
Knopel, Reingard, Dipl.-Chem., O-4200 Merseburg,
DE; Steinert, Volker, Dr., O-4090 Halle, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur Herstellung von nichtäquimolar aufgebauten alpha-Methylstyrol-MSA-Copolymeren

(57) Es soll ein Verfahren aufgefunden werden, daß es ermöglicht, nichtäquimolar aufgebaute α -Methylstyrol-MSA-Copolymeren herzustellen. Erfindungsgemäß erhält man diese Produkte durch Copolymerisation im Temperaturbereich 40 bis 100°C unter Anwendung radikalbildender Initiatoren und organischer Lösungsmittel, die gegenüber den Monomeren nicht reaktiv sind, in Gegenwart von entweder 0,01 bis 6,0 Masse-% einer Brom enthaltenden Verbindung aus der Gruppe der Dibrommethan, Tribrommethan, Tetrabrommethan, Tribromchlormethan und Dibromdichlormethan umfassenden Verbindungen oder von Produkten der Umsetzung der o. g. Menge der Bromverbindung mit ungesättigten Verbindungen wie Vinylaromataten oder α -Olefinen in Gegenwart radikalbildender Initiatoren oder von 0,01 bis 3,0 Masse-% einer Kombination aus Bromverbindung und Eisen-III-chlorid im Masseverhältnis von 100 : 1 bis 1 : 1 oder ohne Anwendung derartiger Modifikatoren in einem Überschuß an α -Methylstyrol-MSA-Copolymeren.

DE 42 41 538 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04. 94 408 024/129

8/36

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von nichtäquimolar aufgebauten Copolymeren aus α -Methylstyrol und MSA in Gegenwart von radikalbildenden Initiatoren.

Die Copolymerisation von MSA mit einer Vielzahl von Monomeren wie z. B. α -Olefinen, Vinylaromaten, Vinylether oder Vinyl estern in Gegenwart von radikalbildenden Initiatoren ist umfangreich untersucht und beschrieben worden.

Charakteristisch dabei ist, daß bis auf wenige Ausnahmen alternierend aufgebaute und damit äquimolar zusammengesetzte Copolymeren entstehen, und zwar unabhängig von der molaren Zusammensetzung des verwendeten Monomerengemisches.

Eine weitere Besonderheit besteht darin, daß solche Klassen von Monomeren wie Vinylether, α -Olefine mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen oder bestimmte Vinylaromaten wie z. B. Stilben, die radikalisch nicht oder nur sehr schwer polymerisierbar sind, in Gegenwart von MSA sehr leicht zu hochmolekularen äquimolar aufgebauten Copolymeren umgesetzt werden können. Die abwechselnde Anordnung der einzelnen Monomermoleküle führt im Copolymer zu einer starren Rückgratkette, was sich in den hohen Glasübergangsbereichen und der extremen Sprödigkeit der Produkte ausdrückt. Daher sind äquimolar aufgebaute Copolymeren des MSA als thermoplastisch verarbeitbare Werkstoffe nicht geeignet. Die wirtschaftliche Bedeutung dieser Copolymeren liegt vielmehr auf dem Gebiet der polymeren Hilfs- und Zusatzstoffe oder der Polyelektrolyte in solchen Zweigen wie in der Textilindustrie, der Kosmetik, der Abwasserbehandlung oder der Papierherstellung. Hierzu werden die im Polymer enthaltenen cyclischen Dicarbonsäureanhydridgruppen vollständig oder teilweise mit Wasser, Alkalien, Ammoniak, primären oder sekundären Aminen oder Alkoholen chemisch umgesetzt, und es gelingt, dem Copolymeren gezielt neue technisch interessante Eigenschaften zu verleihen.

Demgegenüber kann man nur in wenigen Fällen statistisch aufgebaute Copolymeren mit weniger als 50 Mol% MSA-Anteil durch radikalisch ausgelöste Copolymerisation erzeugen.

Technische Bedeutung haben nichtäquimolare Styrol-MSA-Copolymeren erlangt, die einen ein- bis dreifachen molaren Überschuß an einpolymerisiertem Styrol enthalten.

Die Herstellung von α -Methylstyrol-MSA-Copolymeren ist bekannt, jedoch im Vergleich zu anderen Monomerenpaaren wenig untersucht. α -Methylstyrol selbst ist radikalisch oberhalb der Ceilingtemperatur von 63°C nicht polymerisierbar. Da unter üblichen Bedingungen MSA gleichfalls keine Homopolymeren bildet, war die Bildung von ausschließlich alternierend aufgebauten Copolymeren zu erwarten.

Seymour und Garner (Polymer, 17, 21-24 (1976)) fanden, daß bei der Copolymerisation von α -Methylstyrol und MSA, initiiert durch 2,5% AIBN als Initiator, alternierend aufgebaute Copolymeren bis zu einer Reaktionstemperatur von 80°C in Dekalin als Reaktionsmedium gebildet werden. Bei einer Copolymerisationstemperatur von 100°C und bei Anwendung von 10 Masse% AIBN sollen Produkte mit hohem Anteil an einpolymerisiertem α -Methylstyrol gebildet werden.

Gemäß USP Nr. 4 098 718 ist bei einer Umsetzung von α -Methylstyrol und MSA bei Temperaturen zwischen 100 und 200°C mit Konkurrenzreaktionen zur

Copolymerisation in erheblichem Ausmaß zu rechnen. Mit steigender Reaktionstemperatur werden zunehmend Oligomere gefunden, die über eine einfache oder doppelte Reaktion nach dem Diels-Alder-Mechanismus mit sich anschließenden Folgereaktionen gebildet werden können. Im Kontrast zu Seymour und Garner wird jedoch ein erhöhter Einbau des MSA in das Oligomer gefunden. Bis zu Temperaturen von 150°C treten nach obiger Patentschrift auch ohne Anwesenheit eines radikalbildenden Initiators erhebliche Mengen an Copolymeren auf, und erst bei Reaktionstemperaturen um 200°C wird eine Polymerbildung nicht mehr beobachtet.

Vukovic und Mitarbeiter (Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 20, 978 (1982)) untersuchten die Copolymerisation von α -Methylstyrol und MSA im Temperaturbereich zwischen 60 und 80°C sowohl in Lösungsmitteln als auch in Masse. Sie fanden, daß unabhängig von der Zusammensetzung des Monomerengemisches auch bei extremem Überschuß eines der Monomeren ausschließlich äquimolar aufgebaute Copolymeren gebildet werden. Solche Copolymeren schmelzen bei 307°C unter Zersetzung und zeigen Glastemperaturen (Tg) von 245°C.

Deshalb war es überraschend und auch nicht vorhersehbar, daß bereits im Temperaturbereich zwischen 40 und 100°C aus α -Methylstyrol und MSA unter Verwendung radikalischer Initiatoren Copolymeren herstellbar sind, die deutlich von einer äquimolaren Zusammensetzung abweichen und α -Methylstyrol in Mengen bis zu 65 Mol% enthalten können.

Die vorliegende Erfindung schafft somit ein Verfahren zur Herstellung von statistischen Copolymeren des α -Methylstyrols mit MSA unter Anwendung radikalbildender Initiatoren im Temperaturbereich von 40 bis 100°C.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich weiterhin auf die Herstellung nichtalternierend aufgebauter α -Methylstyrol-MSA-Copolymeren mit relativen Molekulmassen zwischen 400 und 20 000 g/Mol.

Zur Realisierung dieser Molmassen sind voneinander unabhängige Synthesewege gefunden worden, in deren Ergebnis Copolymeren entstehen, die in ihrer Zusammensetzung deutlich vom äquimolaren Verhältnis abweichen. Die Synthesewege werden folgend näher erläutert.

Syntheseweg A: Die Copolymerisation von α -Methylstyrol und MSA wird in Gegenwart von 0,01 bis 6,0 Masse%, vorzugsweise jedoch von 0,3 bis 2,0 Masse% einer Brom enthaltenden organischen Verbindung durchgeführt. Besonders geeignete organische Bromverbindungen sind Dibrommethan, Tribrommethan, Tetrabrommethan, Tribromchlormethan, Dibromdichlormethan. Besonders bevorzugt ist Tetrabrommethan.

Geeignete Lösungsmittel sind Ketone wie z. B. Aceton, Methylethyketon, tert. Butylmethylketon, Cyclohexanon oder bestimmte Halogenkohlenwasserstoffe wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff oder Dichlorethan. Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Aceton und Dichlorethan. Als radikalbildende Initiatoren werden Peroxide, Hydroperoxide oder Diazoverbindungen verwendet, die bei Polymerisationstemperatur Halbwertszeiten von 2 bis 20 Stunden aufweisen. Bevorzugte Radikalbildner sind somit Diisopropylperoxodicarbonat, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Lauroylperoxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid oder Azobisisobutyronitril (AIBN). Besonders bevorzugt sind im Temperaturbereich zwischen 40 und 75°C AIBN und zwischen 60 und 100°C Dibenzoylperoxid.

Die einzusetzende Initiatormenge liegt zwischen 0,5 und 6 Masse% bezogen auf Monomere, vorzugsweise jedoch bei 1 bis 4 Masse%, und ist abhängig vom gewünschten Einbaugrad an α -Methylstyrol.

Die anzuwendende Monomerkonzentration ist frei wählbar und liegt im allgemeinen zwischen 10 und 60 Masse%.

An das Verfahren der Copolymerisation sind keine speziellen Anforderungen geknüpft. Die Monomeren werden im entsprechenden Lösungsmittel im äquimolaren Verhältnis, vorzugsweise jedoch mit 20 Mol% Überschuß an α -Methylstyrol, gelöst. Initiator und Bromverbindung werden vor Polymerisationsbeginn vorgelegt. Eine schrittweise Dosierung dieser Komponenten im Verlaufe der Copolymerisation ist gleichfalls möglich. Die Polymerisation kann drucklos, unter dem Druck des verwendeten Lösungsmittels oder auch unter Inertgas bei erhöhtem Druck durchgeführt werden.

Eine besonders bevorzugte Variante besteht darin, daß zu einer bereits polymerisierenden Charge mit maximal 25 Masse% Monomergehalt und einem Umsatz von über 50% erneut die Monomeren und der Initiator in unverdünnter Form im notwendigen Mengenverhältnis zugeführt werden, jedoch ohne einen weiteren Zusatz an Bromverbindung.

Überraschenderweise ergibt diese Variante bei hoher Polymerisationsgeschwindigkeit einen gleichbleibenden, bevorzugten Einbau des α -Methylstyrols. Die Isolierung des Copolymeren kann in bekannter Weise durch Fällung in Wasser oder in geeignete Alkohole oder auch einfach durch Verdampfen des Lösungsmittels erfolgen.

Syntheseweg B: Syntheseweg A wird wie folgt modifiziert. Der Copolymerisation analog A wird eine Vorreaktion der Bromverbindung, vorzugsweise Tetrabrommethan, mit geeigneten Monomeren in Gegenwart von radikalbildenden Initiatoren, vorzugsweise von AIBN, vorangestellt. Die dabei entstehenden Addukte sind ausgezeichnete Modifikatoren zur Herstellung der erfundungsgemäßen nichtäquimolaren Copolymeren. Geeignete Monomere zur Vorreaktion sind α -Methylstyrol und α -Olefine mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen; besonders bevorzugt sind Hexen, Octen und Trimethylpentengemische (technisches Diisobutene). Die Monomeren können im äquimolaren Verhältnis mit der Bromverbindung zur Reaktion gebracht werden; ein Überschuß ist jedoch von Vorteil. Diese Vorreaktion kann im Polymerisationsreaktor vor der Copolymerisation durchgeführt werden; es ist jedoch sinnvoll, diese Modifizierung in einem anderen Reaktor durchzuführen.

Syntheseweg C: Syntheseweg C unterscheidet sich vom Syntheseweg A dadurch, daß als Modifikator in Mengen von 0,01 bis 3,0 Masse% ein Gemisch aus einer Bromverbindung, vorzugsweise aus Tetrabrommethan, und einer Eisenverbindung in Form von Eisen-III-chlorid zur Copolymerisation verwendet wird. Überraschenderweise bewirkt ein Zusatz dieser Eisenverbindung den bevorzugten Einbau von α -Methylstyrol. In der verwendeten Modifikatorkombination beträgt das Masseverhältnis von Bromverbindung zu Eisenverbindung 100 zu 1 bis 1 zu 1.

Nach diesem Syntheseweg können zusätzlich extrem niedermolekulare nichtäquimolar zusammengesetzte α -Methylstyrol-MSA-Copolymere gewonnen werden.

Syntheseweg D: Überraschenderweise gelingt die Herstellung von α -Methylstyrol-MSA-Copolymeren mit bis zu 60 Mol% einpolymerisiertem α -Methylstyrol ohne Verwendung eines zusätzlichen Modifikators, wenn eine Lösungspolymerisation unter Anwendung ei-

nes Überschusses an α -Methylstyrol durchgeführt wird und die verwendete Initiatormenge zwischen 0,5 und 5,0 Masse% bezogen auf die Monomeren beträgt.

Bevorzugt wird eine Synthese, wonach α -Methylstyrol und gegebenenfalls eine kleine Menge an Initiator und MSA im entsprechenden Lösungsmittel im Reaktionsgefäß vorgelegt und eine Lösung aus MSA und Initiator im gleichen Lösungsmittel in einer der Polymerisationsgeschwindigkeit angepaßten Zeit kontinuierlich oder chargenweise zugeführt wird.

Die nach Syntheseweg A bis D herstellbaren statistischen α -Methylstyrol-MSA-Copolymeren weisen gegenüber den alternierend aufgebauten Produkten wesentliche Vorteile auf. Sie besitzen Glasübergangstemperaturen (T_g) im Bereich zwischen 150 und 200°C und schmelzen zwischen 190 und 250°C ohne sich zu zersezten. Damit sind sie zur Reaktivcompoundierung für hydroxylgruppen- oder aminogruppenhaltige Polymere wie z.B. Polyester und Polyamide geeignet.

Die folgenden Beispiele sollen die Herstellung der erfundungsgemäßen α -Methylstyrol-MSA-Copolymeren näher erläutern.

Beispiel 1

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr werden 800 ml Dichlorethan, 98 g MSA, 141,6 g α -Methylstyrol (MST), 4 g Tetrabrommethan und 4 g Dibenzoylperoxid vereinigt und mit Argon begast. Die gebildete Lösung wird auf 84°C erhitzt, und es wird 20 Stunden lang bei dieser Temperatur polymerisiert, wobei nach 8 Stunden Polymerisation nochmals 3 g Dibenzoylperoxid zugesetzt werden.

Nach beendeter Polymerisation wird die Lösung auf Raumtemperatur gekühlt und der Restmonomergehalt mittels Gaschromatografie bestimmt. Danach beträgt der Umsatz an MSA 85 Masse% und an MST 95,1 Masse%. Eine andere Probe der Copolymerlösung wird mit Aceton auf die Hälfte des Feststoffanteiles verdünnt und danach in eine 10fache Menge an Wasser gefällt. Die Ausfällung wird etwa 60 Minuten lang bei einer Temperatur zwischen 60 und 85°C gerührt, wobei die Lösungsmittel und gegebenenfalls auch α -Methylstyrol verdampft werden. Die wäßrige Aufschämmung des Copolymer wird filtriert. Im wäßrigen Filtrat läßt sich mittels potentiometrischer Titration die durch Hydrolyse des nichtumgesetzten MSA gebildete Maleinsäure mit hoher Genauigkeit bestimmen. Danach wird ein Umsatz des MSA von 83,4 Masse% gefunden. Das durch Filtration abgetrennte feuchte Copolymer wird in Hochvakuum bei einer Temperatur von 55°C 40 Stunden lang getrocknet, in wenig Natronlauge in der Wärme gelöst und mit Salzsäure potentiometrisch titriert. Die Titration der Summe der polymer gebundenen Carboxylgruppen ergibt einen Anteil von 38,9 Masse% an einpolymerisiertem MSA im Copolymeren. Das Copolymer besitzt eine gewichtsmittlere Molmasse M_w von 4700.

Beispiel 2

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr werden unter Stickstoffatmosphäre 800 ml Dichlorethan, 4 g Tetrabrommethan, 5 g Diisobutene und 0,5 g AIBN vorgelegt und zwei Stunden lang bei einer Temperatur von 75°C umgesetzt. Danach werden 98 g MSA, 141,6 g MST und 3 g AIBN als reine Substanzen zugesetzt. Es wird 6 Stunden lang bei 75°C

polymerisiert. Zu diesem Zeitpunkt sind nach gaschromatographischer Analyse 67,3 Masse% des eingesetzten MST und 54,4 Masse% an MSA umgesetzt. Bei diesem Umsatz werden nun 98 g MSA, 141,6 g MST und 3 g AIBN als reine Substanzen zugefügt. Die Polymerisation wird zunächst 16 Stunden lang bei 75°C fortgesetzt und nach Zugabe von 3 g AIBN wird anschließend weitere 4 Stunden lang bei einer Temperatur von 84°C zu Ende polymerisiert.

Die analytische Untersuchung der viskosen, leicht gelbgefärbten Lösung wird nach den in Beispiel 1 beschriebenen Methoden durchgeführt. Mittels GC bestimmt beträgt der Umsatz an MST 95,5 Masse% und der an MSA 83,8 Masse%. Nach potentiometrischer Titration in Wasser beträgt die Menge an nichtpolymerisiertem MSA 17,1 Masse%. Im Copolymeren sind 39,3 Masse% MSA-Monomereinheiten einpolymerisiert. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w beträgt 5800.

Beispiel 3

In einem Vierhalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr werden unter Inertgasatmosphäre 98 g MSA, 141,6 g MST, 4 g AIBN, 0,08 g Eisen-III-chloridhexahydrat und 0,6 g Tetrabrommethan in 800 ml Dichlorethan vermischt. Es wird 20 Stunden lang bei einer Temperatur von 75°C polymerisiert, wobei nach 8 Stunden Polymerisationszeit nochmals 2 g AIBN zugefügt werden.

Die analytische Untersuchung der Copolymerisation erfolgt nach den im Beispiel 1 beschriebenen Methoden. Die gaschromatographische Bestimmung der Restmonomeren ergibt einen Umsatz von 96,1 Masse% an MST und 89,3 Masse% an MSA. Demgegenüber beträgt der Umsatz an MSA, ermittelt als Maleinsäure nach Ausfällung in Wasser, lediglich 86,2 Masse%. Im Copolymeren können 39,1 Masse% einpolymerisiertes MSA als gebundene Carboxylgruppen nachgewiesen werden.

Beispiel 4

In einem Röhrautoklav werden 240 g MST, 10 g MSA, 2 g AIBN und 200 ml Aceton eingefüllt und auf 75°C erhitzt. Innerhalb von 10 Stunden werden mittels einer Mikrodosierpumpe eine Mischung aus 306 ml Aceton, 176 g MSA und 14 g AIBN gleichmäßig eindosiert, wobei die Innentemperatur von 75°C aufrechterhalten wird. Danach wird noch zwei Stunden lang zu Ende polymerisiert.

Nach Abkühlung wird eine etwa 50%ige niedrigviskose Lösung des Copolymeren erhalten. Die analytische Untersuchung dieser Lösung wird wie im Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Der Umsatz bezogen auf MST, ermittelt durch GC, beträgt 98,7 Masse%. Die nichtpolymerisierte Menge an MSA, ermittelt durch potentiometrische Titration, beträgt 14,9 Masse%. Im Polymer sind 41,3 Masse% MSA Monomereinheiten einpolymerisiert. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w beträgt 14 300.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von nichtäquimolar aufgebauten α -Methylstyrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, gekennzeichnet dadurch, daß die Copolymerisation im Temperaturbereich zwischen

40 und 100°C unter Anwendung von radikalbildenden Initiatoren und organischen Lösungsmitteln, die gegenüber den Monomeren nicht reaktiv sind, in Gegenwart von 0,01 bis 6,0 Masse% einer Brom enthaltenden organischen Verbindung aus der Gruppe der Dibrommethan, Tribrommethan, Tetrabrommethan, Tribromchlormethan und Dibromdichlormethan umfassenden Verbindungen durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisation in Gegenwart von 0,3 bis 2,0 Masse% der Brom enthaltenden organischen Verbindung durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Tetrabrommethan als Brom enthaltende organische Verbindung eingesetzt wird.

4. Verfahren zur Herstellung von nichtäquimolar aufgebauten α -Methylstyrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, gekennzeichnet dadurch, daß die Copolymerisation im Temperaturbereich zwischen 40 und 100°C unter Anwendung von radikalbildenden Initiatoren und organischen Lösungsmitteln, die gegenüber den Monomeren nicht reaktiv sind, in Gegenwart von 0,01 bis 6,0 Masse% einer Brom enthaltenden organischen Verbindung aus der Gruppe der Dibrommethan, Tribrommethan, Tetrabrommethan, Tribromchlormethan und Dibromdichlormethan umfassenden Verbindungen, die in einer Vorreaktion mit ungesättigten Verbindungen aus der Gruppe der Vinylaromataten oder der Gruppe der α -Olefine in Gegenwart von radikalbildenden Initiatoren umgesetzt wurde, durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Brom enthaltende organische Verbindung Tetrabrommethan eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als radikalbildender Initiator für die Vorreaktion Azobisisobutyronitril eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als vinylaromatische Verbindung für die Vorreaktion α -Methylstyrol eingesetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als ungesättigte Verbindungen α -Olefine mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen für die Vorreaktion eingesetzt werden.

9. Verfahren zur Herstellung von nichtäquimolar aufgebauten α -Methylstyrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, gekennzeichnet dadurch, daß die Copolymerisation im Temperaturbereich zwischen 40 und 100°C unter Anwendung von radikalbildenden Initiatoren und organischen Lösungsmitteln, die gegenüber den Monomeren nicht reaktiv sind, in Gegenwart von 0,01 bis 3,0 Masse% einer Kombination aus einer Brom enthaltenden organischen Verbindung aus der Gruppe der Dibrommethan, Tribrommethan, Tetrabrommethan, Tribromchlormethan und Dibromdichlormethan umfassenden Verbindungen und aus Eisen-III-chlorid, wobei in der Kombination ein Masserverhältnis von Brom enthaltender organischer Verbindung zu Eisen-III-chlorid von 100 zu 1 bis 1 zu 1 eingehalten wird, durchgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Brom enthaltende organische Verbindung Tetrabrommethan eingesetzt wird.

11. Verfahren zur Herstellung von nichtäquimolar aufgebauten α -Methylstyrol-Maleinsäureanhydrid-

Copolymeren gekennzeichnet dadurch, daß die Copolymerisation im Temperaturbereich zwischen 40 und 100°C unter Anwendung von radikalbildenden Initiatoren in Mengen von 0,5 bis 5,0 Masse% bezogen auf die Monomeren und organischen Lösungsmitteln, die gegenüber den Monomeren nicht reaktiv sind, in einem Überschuß an α -Methylstyrol durchgeführt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1, 4, 9 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Lösungsmittel, die gegenüber den Monomeren nicht reaktiv sind, Ketone, vorzugsweise Aceton, Methylethylketon, tert.Butylmethylketon oder Cyclohexanon, oder Halogenkohlenwasserstoffe, vorzugsweise Tetrachlorkohlenstoff oder Dichlorethan, eingesetzt werden.

13. Verfahren nach Anspruch 1, 4, 9 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß als radikalbildende Initiatoren Peroxide, Hydroperoxide oder Diazoverbindungen, die bei Polymerisationstemperatur Halbwertzeiten von 2 bis 20 Stunden aufweisen, in Mengen von 0,5 bis 6 Masse% bezogen auf Monomere eingesetzt werden.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß Diisopropylperoxodicarbonat, Dibenzoylperoxid, tert.Butylhydroperoxid, Lauroylperoxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid oder Azobisisobutyronitril eingesetzt werden.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß Azobisisobutyronitril im Temperaturbereich zwischen 40 und 75°C und Dibenzoylperoxid zwischen 60 und 100°C eingesetzt wird.

- Leerseite -